Erst haben wir mit Porzellanröhren im Herräus-Ofen, dann mit starkwandigen Eisenrohren im gewöhnlichen Gasofen gearbeitet.

Das Carbidgemisch wird im Vakuum der Institutsleitung auf etwa 800° erhitzt. Dabei entweichen Gase, darunter Acetylen, weil das hocherhitzte Chlorcalcium geringe Mengen von Wasserdampf abgibt, die mit dem Carbid reagieren. Außerdem destillieren teerartige Produkte über.

Hat die Gasabgabe ganz nachgelassen, dann lassen wir die getrocknete und gereinigte atmosphärische Luft (also samt dem Sauerstoff) einströmen. Dabei wird alles mit Ausnahme des Argons und der anderen Edelgase absorbiert. Mit dem Sauerstoff geht das überschüssige Carbid in Calciumoxyd und Kohle über, mit dem Stickstoff in Cyanamid und Kohle.

Durch Zirkulierenlassen unter Zwischenschaltung der üblichen Reinigungsapparate (mit CuO, KOH, H_2SO_4, P_2O_5) gelangt man bald zu Roh-Argon.

Selbstverständlich könnte man den Sauerstoff auch erst mit Kupfer und nur den Stickstoff mit Carbid absorbieren, wir sehen aber in der Anwendung eines einzigen Absorptionsmittels von der Billigkeit des Calciumcarbids einen weiteren Vorteil unserer Methode. Über Einzelheiten und über den Reinheitsgrad des Argons berichten wir später.

Berlin, den 5. März 1907.

---

157. Franz Fischer und Hans Marx: Über die thermischen Bildungsbeziehungen zwischen Ozon, Stickoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 6. März 1907).

III. Teil.

Versuche mit flüssigem Sauerstoff.

Zur Fortsetzung der Versuche, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Braehmer[1]) angestellt hat, um einen Einblick in das Ozon-Sauerstoff-Gleichgewicht bei 2000° zu erhalten, haben wir unter verbesserten Arbeitsbedingungen die Darstellung des Ozons durch Einführen glühender Nernst-Stifte in flüssigen Sauerstoff zum Gegenstand unseres Studiums gemacht.

---

[1]) Franz Fischer und Fritz Braehmer, diese Berichte **39**, 962 ff. [1906].

Nachdem wir im zweiten Teil[1]) dieser Arbeit gezeigt haben, daß man bei Verwendung von Luft 0.030 Gew.-pCt., (bezw. 0.13 Gew.-pCt. Ozon, bezogen auf den Sauerstoffgehalt derselben) und bei Verwendung von 96-prozentigem Sauerstoff 0.0659 Gew.-pCt. Ozon erhält, wenn man die Methode des Anblasens von Nernst-Stiften einschlägt, dürfte nunmehr feststehen, daß die Gleichgewichtskonzentrationen auf keinen Fall kleiner sind, als die beobachteten.

In der eingangs erwähnten Arbeit[2]) »Die Umwandlung des Sauerstoffs bei hoher Temperatur und die Stickstoffoxydation« wurde gezeigt, daß die durch Einführen von glühenden Nernst-Stiften in flüssigen Sauerstoff in der Zeiteinheit gebildeten Ozonmengen mit wachsender Versuchsdauer abnehmen, und es wurde deshalb die Vermutung ausgesprochen, daß die Ozonkonzentration 2, vielleicht auch 1.5 Gew.-pCt. nie übersteigen würde.

Wir geben im nachstehenden die Tabelle wieder, welche die Zusammenfassung jener Versuche enthält.

Tabelle 17.

Zeit in Minuten	mg Ozon	Volumen in ccm	g Lösung	Gew.-pCt. Ozon	g Ozon pro Kilowatt-Stdn.
25	40	30	33.6	0.12	3.47
50	76	32	35.8	0.21	3.30
125	159	30	33.6	0.47	2.72
360	322	30	33.6	0.96	1.93

Auf die Beschreibung der Apparatur können wir hier verzichten. Die Darstellung des flüssigen Sauerstoffs und die Ausführung der Versuche ist an jener Stelle genau beschrieben. Erinnern wollen wir nur daran, daß jeder Versuch mit ca. 30 ccm flüssigem Sauerstoff ausgeführt wurde, und daß vier Versuche von verschiedener Zeitdauer angestellt worden waren. Der letzte der 4 Versuche hatte 6 Stunden gedauert.

Der Verbrauch an flüssiger Luft war recht erheblich. Der letzte 6-stündige Versuch hatte zum Kühlen des Sauerstoffs ca. 8 L flüssige Luft erfordert, und doch waren nur 0.96 % Ozon im flüssigen Sauerstoff erreicht worden.

Die erste Aufgabe, die wir uns stellten, als wir diese Versuche wieder aufnahmen, war die, eine Apparatur zu schaffen, in der mit kleinen Mengen flüssigen Sauerstoffs gearbeitet werden konnte, so daß das Anwachsen der Ozonkonzentration schneller erfolgte. Denn nur

[1]) Franz Fischer und Hans Marx, diese Berichte **40**, 443 [1907].

[2]) vergl. Fußnote 1 auf S. 1111.

in diesem Falle war es uns möglich, ohne enormen Verbrauch an flüssiger Luft die Frage zu entscheiden, ob die Ozonkonzentration in der Nähe von 1.5 bezw. 2 Gew.-pCt. stehen bleibt, oder ob sie weiter anwächst.

Fig. 1 und 2 zeigen die neue von uns verwendete Apparatur.

Vom Sauerstoffapparat gelangte das zu verflüssigende Gas durch den Dreiweghahn *a* und ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr in die in Fig. 1 gezeichnete Spirale, welche unten in das 10 mm breite Kondensationsrohr *A* einmündete. Dieses wurde während der Kondensation durch einen Gummistopfen verschlossen. Zuerst wurde das Kondensationsrohr an die Vakuumleitung angeschlossen und bei geöffnetem Hahn *b* eine Zeitlang mit Sauerstoff ausgespült. Hierauf schoben wir ein Weinholdsches Gefäß mit flüssiger Luft über das Spiralrohr und schlossen den Hahn *b*. Die Kondensation des von uns benötigten Volumens dauerte jeweils ca. 10 Minuten.

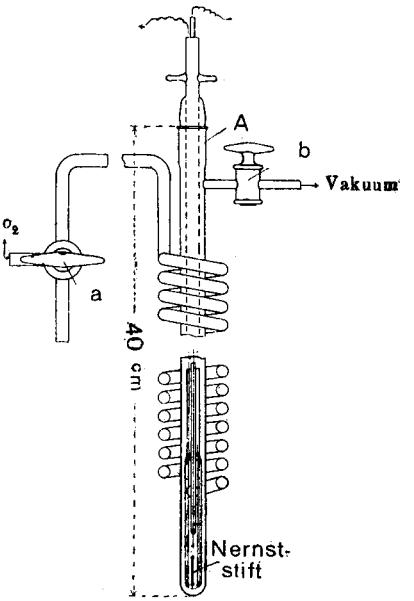

Fig. 1.

Nach beendigter Kondensation wurde durch den Dreiweghahn das Rohrinnere mit dem Manometerrohr *c* verbunden. Sobald durch Senken des Weinholdschen Gefäßes das Quecksilber im Manometerrohr auf das Niveau der Flasche *d* gefallen war, wurde der Gummistopfen abgenommen und an seine Stelle bei

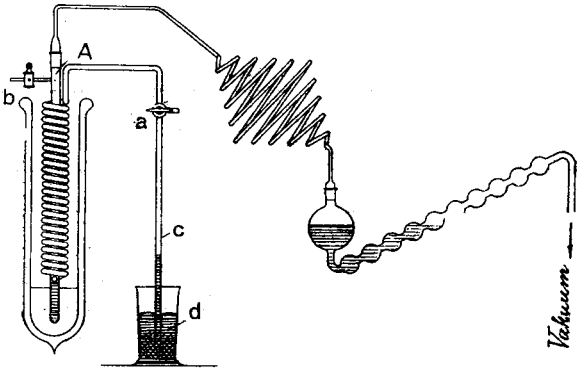

Fig. 2.

glühendem Nernst-Stift der die Stromzuführung enthaltende, eingeschliffene Glasstopfen gebracht. Zugleich wurde das Weinholdsche Gefäß wieder in seine vorige Stellung geschoben.

Die Kühlung mittels des Schlangenrohres war so vorzüglich, daß gleich nach dem Einführen des Nernst-Stiftes in den flüssigen Sauerstoff das Quecksilber im Manometerrohr nur um einige Zentimeter niedriger stand als vorher, als der Nernst-Stift noch nicht eingeführt war.

Reichte die Kühlung des flüssigen Sauerstoffs durch die im Weinholdschen Gefäß befindliche flüssige Luft aus irgend einem Grunde nicht mehr aus, so wurde nach dem Vorschlag von Stock[1]) gasförmiger Wasserstoff benutzt, der aus einem kreisförmigen Glasrohr in feinen Blasen durch die flüssige Luft getrieben wurde.

Durch diese Anordnung in der Apparatur konnte in dem Gefäß *A* stets bequem ein Unterdruck von ca. 40 cm Hg erzielt werden.

Nach Beendigung des Versuches wurde der den Nernst-Stift tragende Stopfen herausgenommen, der Dreiweghahn nach dem Gefäß *A* zu geschlossen und das Verschlußstück des Gefäßes gegen ein anderes vertauscht, wie in Fig. 2 gezeigt ist. Hieran schloß sich, um die Apparatur beweglich zu machen, ein dünnes Spiralrohr, welches durch einen Schliff mit der Birne eines Zehnkugelrohres verbunden war. Das Zehnkugelrohr enthielt neutrale Jodkaliumlösung, die letzten Kugeln desselben noch festes Jodkalium.

Das Absieden geschah in der Weise, das das Ende des Zehnkugelrohres mit der Vakuumleitung verbunden wurde. Das Weinholdsche Gefäß wurde dann soweit gesenkt, bis die gewünschte Stärke des Gasstromes erreicht war. Durch diese Art des Absiedens wurden Siedeverzüge im Rohr *A* und damit ein Herausschleudern von Flüssigkeit aus dem Zehnkugelrohr vermieden. Das Absieden ging gleichmäßig bis zum Schluß von statten.

Um die letzten gasförmigen Anteile des Ozons aus dem Rohr *A* zu entfernen, wurde bei entsprechender Öffnung des Dreiweghahnes noch ca. 10 Minuten Luft durch den Apparat gesaugt. Das durch Ozon im Zehnkugelrohr aus Jodkalium ausgeschiedene Jod wurde nach dem Ansäuern titriert. Die Berechnung geschah in derselben Weise wie in der oben erwähnten Arbeit[2]).

Tabelle 18 gibt die Resultate unserer Versuche wieder, die Kurve der Fig. 3 verdeutlicht dies.

Tabelle 18.

Zeit in Minuten	mg Ozon	Volumen in ccm	g Lösung	Gew.-pCt. O_3	g Ozon pro Kilowatt-Stde.
90	51.4	2.9	3.25	1.58	1.24
160	91.7	3.6	4.03	2.27	1.25
219	108	3.6	4.03	2.68	1.12
610	157.9	3.6	4.03	3.91	0.52

Konstante: $i = 0.25$ } beim Glühen des Stiftes
$e = 110$ } im flüssigen Sauerstoff.

[1]) Stock und Nielsen, diese Berichte **39**, 3393 [1906].

[2]) Franz Fischer und Fritz Braehmer, diese Berichte **39**, 964 [1906].

Zunächst zeigt der Vergleich der Tabelle 18 mit der Tabelle 17, daß die Veränderung unserer Apparatur zweckentsprechend war.

In Tabelle 17 wurden 360 Minuten gebraucht, um 0.96-prozentiges Ozon zu gewinnen. Wir haben jetzt schon in 90 Minuten 1.58-prozentiges Ozon erhalten. Unser Volumen des flüssigen Sauerstoffs war in diesem Versuch eben weniger als $^1/_{10}$ des früheren; deshalb erfolgte die Konzentrationszunahme relativ rasch.

Beim letzten Versuch sind wir innerhalb 10 Stunden bis zu 3.91, also bis nahezu 4 Gew.-pCt. Ozon gekommen und damit ist erwiesen, daß die Ozonkonzentration nicht wie früher gehofft, in der Nähe von 1.5 Gew.-pCt. stehen bleibt, sondern daß sie, wie aus der Kurve ersichtlich, wenn auch langsam, weitersteigt.

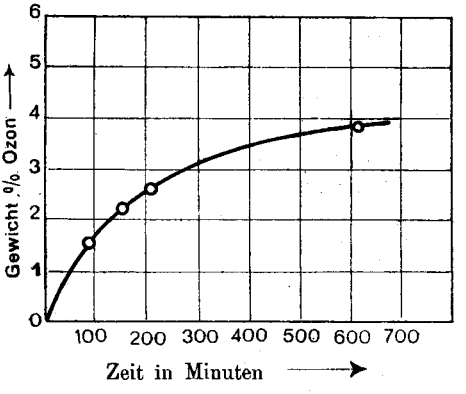

Fig. 3.

Man muß deshalb annehmen, daß es sich um ein Anreicherungsverfahren handelt, d. h., daß Sauerstoff und Ozon doch nicht in demselben Verhältnis gegen den glühenden Stift verdampfen, wie sie in der Lösung nebeneinander existieren, sondern daß eine fraktionierte Verdampfung stattfindet.

Man fragt sich nun: wird die Ozonkonzentration bei diesem Anreicherungsverfahren dauernd weitersteigen, wird der Sauerstoff sich auf diesem Wege schließlich in 100-prozentiges Ozon verwandeln lassen oder nicht?

Wir glanben, die Antwort wird lauten müssen: es wird ein stationärer Zustand eintreten, bevor 100-prozentiges Ozon sich gebildet hat. Dafür sprechen die bekannten Eigenschaften des reinen, flüssigen Ozons. Ein in reines, flüssiges Ozon eingeführter Nernst-Stift würde es zweifellos zur Explosion bringen. Deshalb wird es sich mit dem Stift auch nicht darstellen lassen.

Es hätte uns sehr interessiert, zu sehen, wie weit man die Anreicherung treiben kann, bei welchem Prozentgehalt dieselbe aufhört. Wenn wir darüber nichts mitteilen können, so liegt das lediglich daran, daß uns die Versuche zu kostspielig wurden; denn beim vierten Versuch der Tabelle 18 war der Verbrauch an flüssiger Luft schon auf 14 Liter gestiegen.

Zu den Ergebnissen dieser Versuche möchten wir noch bemerken, daß uns das absiedende Ozon auch nicht ein einziges Mal explodiert ist; wir haben nicht nur die in der Tabelle 18 verzeichneten Versuche gemacht, sondern eine ganze Anzahl mehr, die indes aus anderen Gründen mißlangen.

Anblasen von Nernst-Stiften mit ozonisierter Luft.

Der vorige Abschnitt hat uns gezeigt, daß sich die Umwandlung des flüssigen Sauerstoffs in flüssiges Ozon mit Hülfe glühender Nernst-Stifte offenbar in Form eines Anreicherungsverfahren vollzieht, und daß deshalb mit derartigen Versuchen über das Ozon-Sauerstoff-Gleichgewicht bei 2000° nichts in Erfahrung gebracht werden kann.

Wir haben deshalb einen anderen Weg eingeschlagen. Es war uns wichtig, zu wissen, was man erhält, wenn man Nernst-Stifte mit höher ozonisierter Luft anbläst, als sie selber zu liefern vermögen. Außerdem können die Ergebnisse derartiger Versuche eventuell etwas darüber aussagen, welche Bruchteile der auf den Stift geblasenen Luft überhaupt vorübergehend erhitzt werden.

Die in Anwendung gebrachte Apparatur unterscheidet sich von der bisherigen dadurch, daß die phosphorsäureanhydridtrockne Luft vor ihrem Austritt aus dem Anblasespalt noch ein Berthelot'sches Ozonrohr durchstrich. Das Ozonrohr wurde mit einem mittelgroßen Induktorium verbunden, die mittlere Stromstärke in der Primärwicklung wurde auf konstant 2.7 Ampere gehalten und damit blieb auch der Ozongehalt der durch das Ozonrohr gegangenen Luft konstant, solange die Luft das Ozonrohr mit gleicher Geschwindigkeit durchstrich.

Wir haben nun die Luft mit einem Ausströmungsdruck von 16 mm Quecksilber, also 44 m/sec. Ausströmungsgeschwindigkeit auf den Stift geblasen.

Bei der ersten Versuchsgruppe wurde die Stromstärke des Stiftes während des Anblasens auf 0.3 Amp. gehalten und zuerst die Ozonisierung der Luft durch das Anblasen des Stiftes mit ozonfreier Luft, dann die Ozonisierung der Luft durch das Berthelot'she Rohr bei kaltem Stift und schließlich die Ozonisierung der Luft durch das Rohr und den Stift bestimmt.

Die nächste Versuchsgruppe wurde bei erhöhter Stifttemperatur, nämlich bei einer Belastung von 0.41 Amp., und die letzte Versuchsgruppe bei einer noch höheren Temperatur, bei einer Belastung von 0.5 Amp., durchgeführt.

In Tabelle 19 (S. 1118) sind in Reihe 5 die Temperaturen des Stiftes auf der angeblasenen Seite eingetragen, in Reihe 7 die durch den Stift erzielten Ozonkonzentrationen, die, wie wir schon gezeigt haben, mit steigender Temperatur anwachsen, und in Reihe 9 die durch das Berthelot sche Rohr erzeugten Ozonkonzentrationen. In Reihe 11 befinden sich die Ozonkonzentrationen, die erzielt werden,

wenn mit konstant ozonisierter Luft der Stift bei immer höherer Temperatur angeblasen wird.

Das erste Ergebnis ist, daß der Ozongehalt bei höher ozonisierter Luft beim Aufblasen auf den doch selbst Ozon liefernden Stift zurückgeht.

Der Rückgang wird jedoch bei steigender Temperatur des Stiftes geringer, was wohl von der gesteigerten Ozonproduktion des Stiftes herrührt.

Die Versuche zeigen ohne weiteres, daß der größte Teil der aus dem Spalt ausströmenden Luft überhaupt nicht auf die Stifttemperatur kommt; denn sonst müßte man bei der wohlberechtigten Annahme einer momentanen Gleichgewichtseinstellung bei 2000° an dem glühenden Stift und der gleichartigen Abkühlungsverhältnisse ganz die gleiche Ozonkonzentrationen erhalten, ob man den Stift mit ozonisierter oder mit nicht ozonisierter Luft anbläst.

Aus dem Einfluß der Stifttemperatur auf die Ozonausbeute, einerseits bei Verwendung ozonfreier, andererseits ozonisierter Luft könnte man vielleicht etwas über das Gleichgewicht zwischen Ozon und Sauerstoff bei der jeweiligen Stifttemperatur erfahren.

Zur Erweiterung dieser Möglichkeit haben wir neue Versuche angestellt, bei denen wir nicht die Temperatur des Stiftes, sondern die Ausströmungsgeschwindigkeit der Luft variierten.

Um später verwertbare Zahlen zu erhalten, erschien es uns zweckmäßig, trotz der verschiedenen Ausströmungsgeschwindigkeiten in jedem Falle stets mit gleich stark ozonisierter Luft anzublasen. Um dies zu erreichen, brachten wir auf der Strecke zwischen dem Berthelot-Rohr und der Ausströmungsöffnung zwei durch Hähne verschließbare seitliche Ansätze an.

Bei Versuch 3 der Tabelle 20 (S. 1118) waren diese Hähne geschlossen, und das Preßluftgebläse wurde so reguliert, daß die nach dem Durchgang durch das Ozonrohr aus dem Spalt ausströmende Luft mit einem Druck von 15 mm Quecksilber austrat.

Es wurde nun hierbei wieder, wie in Tabelle 19 erst mit dem Stift allein ozonisiert, ohne daß das Ozonrohr erregt wurde, dann wurde die Wirkung des erregten Ozonrohres bei stromlosem Stift und schließlich die Wirkung von Rohr und Stift beobachtet.

Um nun bei 10 mm Ausströmungsdruck mit gleichstark ozonisierter Luft wie bei 15 mm Ausströmungsdruck blasen zu können, ließen wir zwischen Ozonrohr und Spalt soviel ozonisierte Luft durch Öffnen der Hähne ins Freie entweichen, daß, wenn die Luft mit unveränderter Geschwindigkeit das gleichstark wie früher erregte Ozonrohr durchfloß, der Ausströmungsdruck vor dem Stift auf 10 mm sank.

Tabelle 19.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
p	v	J	i	Θ	Nernst-Stift		Ozonrohr		Stift + Rohr	
mm Hg	m/sec	(Ozonrohr)	(Nernst-Stift)	in °C	Titer	Gew.-pCt. O_3	Titer	Gew.-pCt. O_3	Titer	Gew.-pCt. O_3
10	44	2.70	0.30	1682	0.60	0.052	6.02	0.52	4.11	0.35
10	44	2.68	0.41	1857	1.00	0.087	6.02	0.52	4.26	0.37
10	44	2.70	0.50	1957	1.50	0.130	6.02	0.52	4.67	0.40

Konstante: Trocknung durch Phosphorsäureanhydrid. Luftvolum = 10 L bei 15° und 760 mm. Der Prozentgehalt an Ozon ist auf den Sauerstoffgehalt der Luft bezogen.

Tabelle 20.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
p	v	J	i	Θ	Nernst-Stift		Ozonrohr		Stift + Rohr	
mm Hg	m/sec	(Ozonrohr)	(Nernst-Stift)	°C	Titer	Gew.-pCt. O_3	Titer	Gew.-pCt. O_3	Titer	Gew.-pCt. O_3
5	30	2.62	0.40	1860	0.53	0.046	4.57	0.39	3.21	0.27
10	44	2.62	0·40	1850	0.97	0.086	4.48	0.38	3.38	0.29
15	57	2.62	0.40	1840	1.26	0.109	4.57	0.39	4.07	0.35

Konstante: Trocknung durch Phosphorsäureanhydrid. Luftvolumen = 10 L bei 15° und 760 mm Druck. Der Prozentgehalt an Ozon ist auf den Sauerstoffgehalt der Luft bezogen.

Um die erste Versuchsgruppe der Tabelle 20 zu erhalten, haben wir dann die seitlichen Hähne noch weiter geöffnet, so daß der Ausströmungsdruck auf 5 mm herabsank.

Daß die Luft in allen Fällen gleichstark ozonisiert war, wurde durch Titration der durch gleiche Luftvolumina ausgeschiedenen Jodmengen festgestellt.

Man sieht aus Reihe 7, daß mit steigender Windgeschwindigkeit die Ozonkonzentration zunimmt. Aus Reihe 9 ergibt sich, daß die bei verschiedenen Drucken ausströmende Luft durch das Ozonrohr immer gleichstark ozonisiert war.

Reihe 11 lehrt nun, daß die Verringerung der ursprünglichen Ozonkonzentration durch das Vorbeiblasen der ozonisierten Luft am heißen Stift mit zunehmender Geschwindigkeit geringer wird. Die zerstörende Wirkung des Stiftes tritt infolge der günstigen Abkühlungsverhältnisse zurück, deshalb ist auch bei 15 mm Ausströmungsdruck noch annähernd die ursprüngliche Ozonkonzentration vorhanden.

Zusammenfassung des dritten Teiles.

1. Die in Gemeinschaft mit Braehmer angestellten Versuche über die Ozonbildung an Nernst-Stiften innerhalb flüssigen Sauerstoffs wurden fortgesetzt. Dabei wurde eine Ozon-Sauerstoff-Lösung erhalten, deren Konzentration mit der Versuchsdauer, wenn auch immer langsamer, doch dauernd anstieg. Die höchste Konzentration, die wir abgewartet haben, betrug 3.91 Gew.-pCt. Ozon im flüssigen Sauerstoff. Man muß daher das Verfahren für ein Anreicherungsverfahren halten.

2. Beim Anblasen von glühenden Nernst-Stiften mit höher ozonisierter Luft wird der Ozonisierungsgrad herabgesetzt. Hieraus geht hervor, daß, wie ja auch zu erwarten war, nur ein kleiner Teil der aufgeblasenen Luft überhaupt mit dem Stift in Berührung bezw. auf die hohe Temperatur kommt; anderenfalls müßte man gleiche Ozonisierung erhalten, ob man nun den Stift mit gewöhnlicher oder höher ozonisierter Luft anbläst. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Gleichgewichtseinstellung bei 2000° am Stift so gut wie momentan erfolgt.

3. Aus dem Abschnitt 1 geht also über das Ozon-Sauerstoff-Gleichgewicht bei 2000° nichts hervor. Aus Abschnitt 2 ersehen wir, daß die von uns gefundenen Ozonkonzentrationen, wie auch immer angenommen, kleiner sind als die Gleichgewichtskonzentrationen. Wievielmal letztere größer sind, läßt sich vorerst wohl kaum abschätzen.

Berlin, im Februar 1907.